第 18 卷 第 2 期
1975 年 5 月

昆 虫 学 报
ACTA ENTOMOLOGICA SINICA

Vol. 18, No. 2
May, 1975

辛硫磷在茶叶中残留消解动态的研究

茶叶研究所农药残留量组

摘要 本文介绍了有机磷杀虫剂辛硫磷在茶树上的残留消解动态。试验是 1973 年在杭州进行,用50%辛硫磷乳剂 800 倍稀释液喷洒在遮荫条件和自然日照条件下的茶树上,每天采摘鲜叶,并制成成茶,用薄层层析法测定鲜叶及成茶中的辛硫磷残留量。本文还介绍了在室内条件下进行的辛硫磷光敏性试验结果。

根据室内试验结果表明,辛硫磷是一种光敏性极强的农药。在紫外光源照射下,4 小时后光解 99% 左右。在自然漫射光下,4 小时后光解 50%以上,但在黑暗条件下较稳定,8 小时仅分解 17.5%。根据三种农药测定结果的比较,光敏性依如下次序递减:辛硫磷>马拉硫磷>乙硫磷。田间残留量测定资料进一步证实了这一实验结果。在自然日照条件下,根据实验结果,喷后 4 小时鲜叶中辛硫磷残留量下降 85%以上,二天后即为痕迹量到无残留。成茶中一天后一般残留量降至 0.5 ppm 以下,二天后即无残留;但在遮荫条件下辛硫磷消解速度显著变慢,喷药后 4 小时鲜叶中残留量下降 63%,为自然日照条件下的 2.9 倍,二天后仍有 4.12 ppm,五天后仍有痕迹量残留。成茶中残留量一天后为 4.02 ppm,五天后仍有痕迹量残留。

鲜叶中辛硫磷残留量经加工后消失 50—80% 左右。

本文提出了茶园中喷施 50% 辛硫磷 800 倍液后距采摘的安全间隔期为 3 天(晴天)和 5—6 天(阴天)。

辛硫磷又名肟硫磷、倍氰松(国外商品名: Phoxim, Baythion, Valexon, Bayer 77488),是一种新的有机磷杀虫剂,化学名称为苯基氰基甲醛肟-O, O-二乙基硫代磷酸酯,结构式为:

$$(C_2H_5O)_2P(=S)-O-N=C(CN)-C_6H_5$$

对人畜毒性低(据国外资料,对大白鼠口服 LD_{50} = 8,500 毫克/公斤体重,对小白鼠口服 LD_{50} = 1,000 毫克/公斤体重;国内测定资料,对小白鼠口服 LD_{50} = 700—1,000 毫克/公斤体重)(中国科学院动物研究所, 1973),对昆虫具强烈接触毒性和一定胃毒毒性。根据我所两年来对 22 种属不同类别的茶树害虫和害螨进行的室内外药效测定结果表明,它对茶尺蠖 (*Ectropis obliqua* Warren)、茶毛虫 (*Euproctis pseudoconspersa* Strand)、多种簑蛾、多种刺蛾、茶蚕 (*Andraca bipunctata* Walker)、茶小卷叶蛾 (*Adoxophyes orana* Fisher et Roslerstamm)、茶蚜 (*Toxoptera aurantii* Boyer)、黑刺粉虱 (*Aleurocanthus spiniferus* Quaint)、龟甲蚧 (*Ceroplastes floridensis* Comstock)、红蜡蚧 (*Ceroplastes rubens* Maskell)、小绿叶蝉 (*Empoasca flavescens* Fabricius) 等多种茶树害虫具有良好防治效果。特别是对茶尺蠖等鳞翅目食叶幼虫具有特效。经大面积防治经验证明效果远超过敌百虫,同时对茶叶品质无不良影响,是一种适于在茶叶生产中大面积推广使用的优良杀虫剂。为了更合理地使用辛硫磷,提出喷药距采摘的合理间隔期,1973 年进行了辛硫磷在茶树上残留消解动态的研究。

方 法

辛硫磷在茶树上残留消解动态研究共进行二次。第一次在 1973 年夏茶期,喷药日期为 6 月 6 日,用药浓度为 50% 辛硫磷乳剂 800 倍液(天津农药厂产),平均每平方米茶树

树冠上药量为 0.218 克纯药。第二次在 1973 年秋茶期,喷药日期为 9 月 21 日, 用药浓度同上, 平均每平方米茶树树冠上药量为 0.153 克纯药, 分设遮荫和不遮荫两处理, 前者在茶丛上方用竹帘搭架覆盖,使茶树处于遮荫条件下。于喷药当时(药液干后)及喷药后不同间隔时间采样,分析茶叶中辛硫磷残留量。测定日期第一次实验为喷药当时(基数)、喷后 2 天、4 天, 共三次。第二次实验为喷药当时(基数)、喷后 4 小时、1 天、28 小时、2 天、3 天、4 天、5 天,共八次。除分析鲜叶外,还同时将茶样加工制成龙井茶,测定成茶中辛硫磷残留量。在喷药前采摘鲜叶并制成成茶作空白对照。考虑到每天鲜叶中水分含量不同,因此每天采样时同时测定鲜叶中水分含量,以便统一按鲜叶干物重计算其中农药残留量。

辛硫磷残留量的分析采用薄层层析法。具体方法如下:

提取: 称取茶叶鲜叶 40.0 克或成茶 10.0 克放入 200 毫升烧杯中, 样品用剪刀剪碎,然后加入提取溶剂——苯,加入量以将样品浸没为度(约 100 毫升),浸泡 1 小时。在浸泡过程中,用玻璃棒翻动数次, 然后用装有玻璃纤维的漏斗(鲜叶样品在漏斗中放入厚度约 1 厘米的无水硫酸钠层脱水)进行过滤,收集滤液。在茶叶残渣中再加入苯 50 毫升左右,继续浸泡 20—30 分钟,再进行过滤,残渣再用少量苯洗涤二次后, 合并滤液, 放入 250 毫升三角瓶中,然后在水浴上浓缩至 5 毫升左右,再进行纯化。

纯化: 采用柱层析法进行纯化处理。层析柱高 16 厘米, 内径 2 厘米, 柱末端塞以玻璃纤维,再加入 2 厘米左右厚度的无水硫酸钠层,上面装入 3 克 767 型活性炭(上海活性炭厂产)、2 克 Darco G60 活性炭(德 Serva 厂产)、3 克助滤剂 545 的混合物, 上方再依次装入 4 克层析用中性氧化铝和 2 厘米左右厚度的无水硫酸钠层。先用 20—30 毫升左右的苯进行预洗, 然后将浓缩液倒入柱顶, 待浓缩液下降到吸附剂表层下后, 下接以 100 毫升棕色容量瓶,用苯作淋洗剂淋至刻度止。洗出液为无色透明液。

薄板用硅胶 G(德 E. Merck 厂产)作吸附剂, 薄层厚度约 250 微米。展开剂用苯+正乙烷(1:1),单向一次展开,上行 15 厘米, R_f 值为 0.35—0.43。用 Mohamed 氏刚果红法显色(Stirling, 1957)。显色后薄层板底色桃红色, 斑点深蓝色。其他制板、点样、显色、定量过程同前。

辛硫磷纯品由中国科学院北京动物研究所提供, 由我所再进行减压蒸馏(氮气保护)提纯,提纯品经薄层层析法证明纯度较前提高。

本法灵敏度为 0.5ppm, 回收率 96.4%。

实 验 结 果

两次实验结果表明,辛硫磷喷在茶树叶表后迅速分解,在自然日照条件下 4 小时后鲜叶中(以干重计)残留量即由基数的 50.78ppm 下降到 6.36ppm,相当于基数的 12.5%;一天后降到 2.46ppm, 相当于基数的 5% 以下;两天后为痕迹量到无残留。成茶中的残留量同样消解迅速, 喷后 4 小时成茶中残留量由基数 12.48ppm 降至 2.01ppm, 相当于基数的 16.1%; 一天后降至 $<$ 0.5ppm, 相当于基数的 4% 以下; 两天后两次实验中均已无辛硫磷残留(表 1,图 1—2,照片 1—2)。

据报道, 辛硫磷在施用以防治地下害虫时残效可达 3 个月以上(Homeyer, 1970), 用于粮仓中防治贮谷害虫时 12 个月后甚至还有残留(Lattue 等, 1971), 因此似属残留期极

长的农药品种，而我们的研究结果表明喷施在茶丛叶表后在自然日照条件下残留期仅两天,国外有将辛硫磷喷施在饲料和牧草田中,据报道残留期也很短[每亩112克辛硫磷纯药施后一天仅 1.09ppm (饲用玉米)—2.71ppm (牧草)] (Bowman,1971)。为了进一步探明造成这两种结果截然不同的原因，我们曾进行了室内试验。考虑到造成这种差异的最主要生态因素可能是温度和光照,而据资料记载,辛硫磷对常温的反应比较稳定,它在 37℃ 温度条件下在 pH7.0 的异丙醇/水溶液中的半衰期 (即 50% 分解所需时间) 为 1,700 小时 (Bayer, 1971)，因此我们将研究重点放在光照问题上。1973 年 7 月我们曾先后两次进行了辛硫磷对光照稳定性的室内试验。方法如下：将辛硫磷纯品用苯配成 1 微克/微升的标准溶液，用微量注射器将 20 微克辛硫磷标准液点在直径为 0.5 厘米的圆形滤纸上，然后分别在 30 瓦紫外光 (2,537埃)灯下照射 0.5、1、2、4、6、8 小时,滤纸片距灯管约 12 厘米,温度与室温(28℃)相近,另设放在室内临窗桌上漫射自然光下 (2、4、6、8 小时) 和完全黑暗条件下(2、4、6、8 小时)两处理。将经紫外光、自然漫射光和黑暗条件下处理后的滤纸片放在硅胶G薄板上，板两侧用未经处理的辛硫磷标准液点样，然后在苯＋正乙烷(1:1)的展开剂中展开 10 厘米,再用刚果红法显色,观察经不同光源处理后辛硫磷的分解情况,同时用乙硫磷和马拉硫磷作农药对照,研究结果见图 3 及照片 5—7。

由图 3 和照片 5—7 可见，辛硫磷是一种光敏性极强的农药，在紫外光下照射 0.5 小时即光解 40% 以上，1 小时后光解 70%，4 小时后光解 99%，6 小时后即全部光解，即使在自然漫射光下，4 小时后也已光解 58% 以上，8 小时后 98% 被光解。而在黑暗条件下，8 小时后仅分解 17.5%。可见光线(特别是紫外光)对辛硫磷的分解具有明显的影响。这点和马拉硫磷以及乙硫磷相比差异非常显著。马拉硫磷是一种对光线具有中等程度稳定性的农药品种,而乙硫磷是一种对光线极为稳定的农药品种,它在紫外光下照射 8 小时仅光解 27% 左右。

为了进一步验证这一室内试验结果，我们于 1973 年 9 月在田间进行了残留量试验，并分设自然日照(平均每天日照 8.3 小时)和遮荫(用竹帘遮荫) 两处理。田间实验和室内试验获得了完全一致的结果,再一次证实了辛硫磷的光敏性 (表 1，图 1—2，照片 1—4)。

由表 1 数据可见，处于遮荫条件下茶叶中的辛硫磷残留量消失速度明显地较处于自然日照条件下的为慢。鲜叶中的残留量喷后 4 小时为 18.57ppm(干重计)，为处于自然日照条件下鲜叶中残留量的 2.92 倍，相当于原始基数的 36.57%，一天后为 8.85ppm，为自然日照处理的 3.6 倍，相当于基数的 17.43%，以后消解速度变慢，二天后残留量为 4.12ppm，为基数的 8.11%，三天后为 2.14ppm，四天后＜0.5ppm，五天后仍有痕迹量残留。成茶中的残留量情况与鲜叶中相似,喷后 4 小时成茶中残留量为 9.34ppm，相当于基数的 74.84%，一天后残留量为 4.02ppm，相当于基数的 32.2%，二天后为 2.06ppm，相当于基数的 16.5%，三天后为 1.64ppm，相当于基数的 13.14%，四天后为＜0.5ppm，五天后仅有痕迹量残留。

在鲜叶中的辛硫磷残留量经加工过程后的消失较为明显，一般消失 50—80% 左右，显著高于乙硫磷(10—50%)和三氯杀螨砜(25—40%)等农药经茶叶加工后的消灭率，这表明辛硫磷虽然在常温下比较稳定，但对高温的稳定性不如乙硫磷，三氯杀螨砜等农药，易于分解。

表 1　辛硫磷在茶叶鲜叶和成茶中的残留量*

次别及日期	处理	喷药后时间	鲜叶中辛硫磷残留量 微克/每克鲜叶湿重	鲜叶中辛硫磷残留量 微克/每克鲜叶干重	鲜叶中辛硫磷残留量 相当于基数%	成茶中辛硫磷残留量 微克/每克鲜叶干量	成茶中辛硫磷残留量 相当于基数%
第一次 (1973 年 6 月 6 日)		基数	27.20	70.80	—	40.79	—
		喷后 2 天	痕迹量	痕迹量	—	无残留	—
		喷后 4 天	无残留	无残留	—	无残留	—
第二次 (1973 年 9 月 21 日)	自然日照处理	基数	13.86	50.78	100.0	12.48	100.0
		喷后 4 小时	1.74	6.36	12.53	2.01	16.11
		喷后24小时	0.68	2.46	4.84	<0.5	<4.0
		喷后28小时	痕迹量	痕迹量	—	痕迹量	—
		喷后 2 天	无残留	无残留	—	无残留	—
		喷后 3 天	无残留	无残留	—	无残留	—
		喷后 4 天	无残留	无残留	—	无残留	—
		喷后 5 天	无残留	无残留	—	无残留	—
	遮荫处理	基数	13.86	50.78	100.0	12.48	100.0
		喷后 4 小时	5.07	18.57	36.57	9.34	74.84
		喷后24小时	2.45	8.85	17.43	4.02	32.21
		喷后28小时	1.15	4.61	9.08	2.70	21.64
		喷后 2 天	0.97	4.12	8.11	2.06	16.51
		喷后 3 天	0.55	2.14	4.21	1.64	13.14
		喷后 4 天	<0.50	<0.50	<1.0	< 0.5	<4.0
		喷后 5 天	痕迹量	痕迹量	—	痕迹量	—

* 第一次实验期间 (6 月 6—10 日) 平均气温 23.3℃, 最高气温 30.5℃, 最低气温 15.5℃, 未降雨, 平均每天日照 11.02 小时。第二次实验期间 (9 月 21—26 日) 平均气温 22.1℃, 最高气温 29.6℃, 最低气温 16.7℃, 9 月 26 日下午降雨 1.3 毫米, 平均每天日照 8.3 小时。

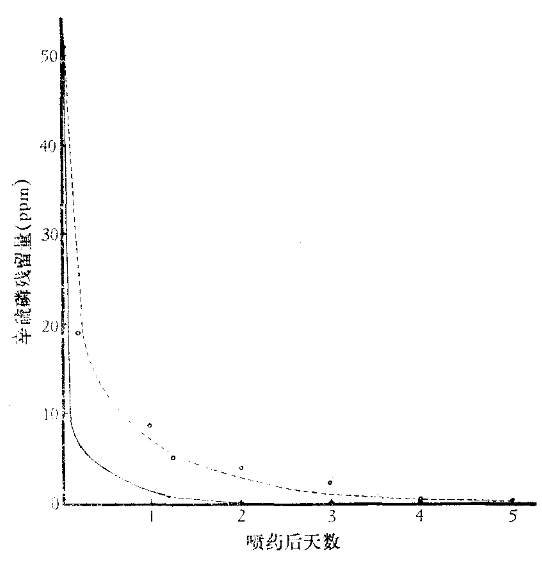


图 1　不同条件下辛硫磷在茶叶鲜叶中的残留消解曲线 (1973 年 9 月)

●——● 自然光照处理;　○----○ 遮荫处理

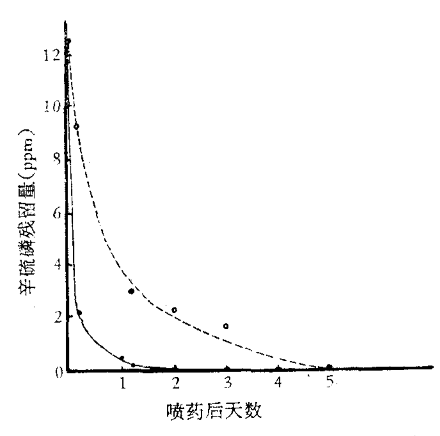
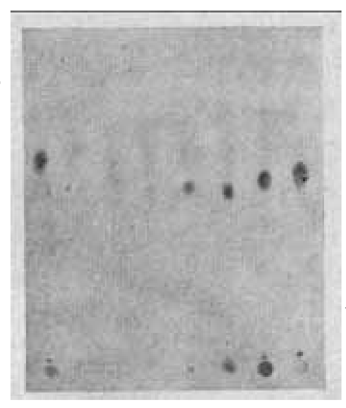
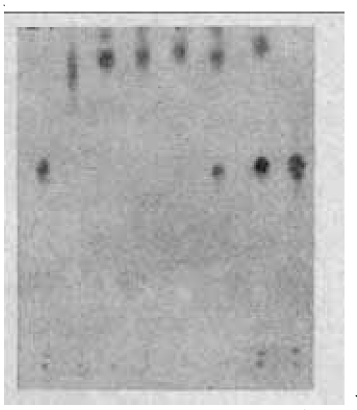


图 2　不同条件下辛硫磷在茶叶成茶中的残留消解曲线 (1973 年 9 月)

●——● 自然光照处理;　○----○ 遮荫处理

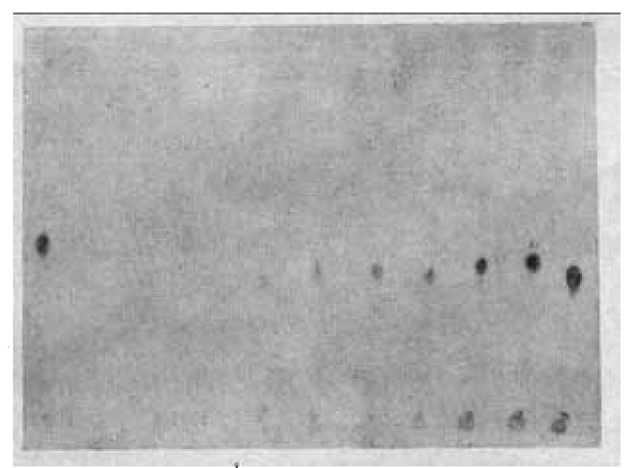


照片 1　自然光照条件下辛硫磷在茶叶鲜叶中消解的薄层层析谱



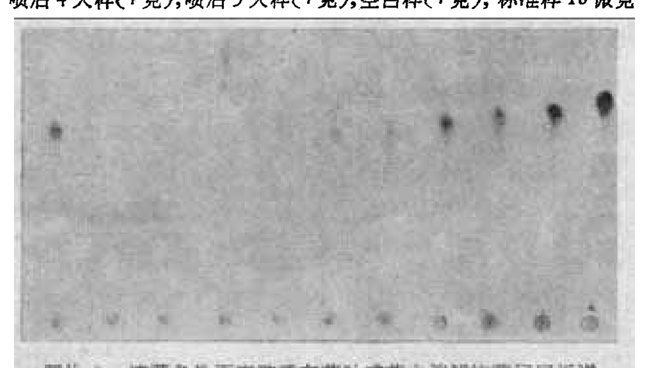
照片 2　自然光照条件下辛硫磷在茶叶成茶中消解的薄层层析谱

各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，喷药当时样(1 克)，喷后 4 小时(4 克)，喷后 24 小时样(8 克)，喷后 28 小时样(8 克)，喷后 2 天样(8 克)，空白样(8 克)，标准样 10 微克



照片 3　遮荫条件下辛硫磷在茶叶鲜叶中消解的薄层层析谱

各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，喷药当时样 (1 克)，喷后 4 小时样 (2 克)，喷后 24 小时样(2 克)，喷后 28 小时样(4 克)，喷后 2 天样(4 克)，喷后 3 天样(4 克)，喷后 4 天样(4 克)，喷后 5 天样(4 克)，空白样(4 克)，标准样 10 微克



照片 4　遮荫条件下辛硫磷在茶叶成茶中消解的薄层层析谱

各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，喷药当时样 (1 克)，喷后 4 小时样 (1 克)，喷后 24 小时样 (2 克)，喷后 28 小时样 (2 克)，喷后 2 天样 (2 克)，喷后 3 天样 (2 克)，喷后 4 天样 (2 克)，喷后 5 天样 (2 克)，空白样 (2 克)，标准样 10 微克

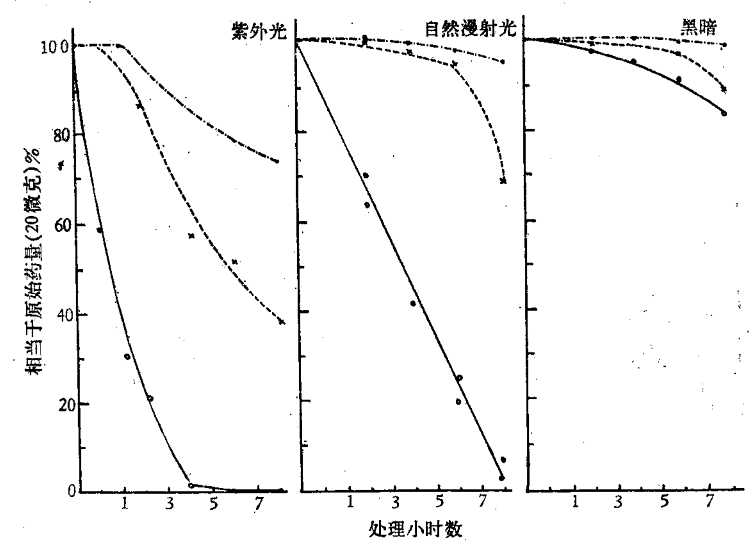
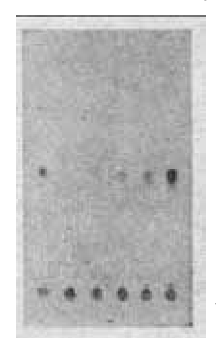
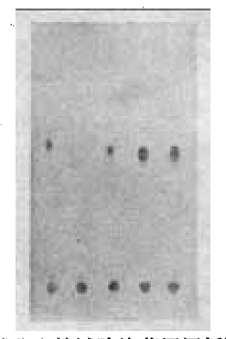


图 3 不同光照条件对辛硫磷、马拉硫磷、乙硫磷稳定性试验

○——○ 辛硫磷； ×----× 马拉硫磷； ●—·—·—● 乙硫磷

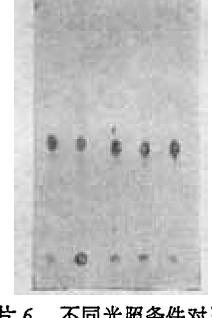




照片 5 不同光照条件对辛硫磷稳定性试验的薄层层析谱

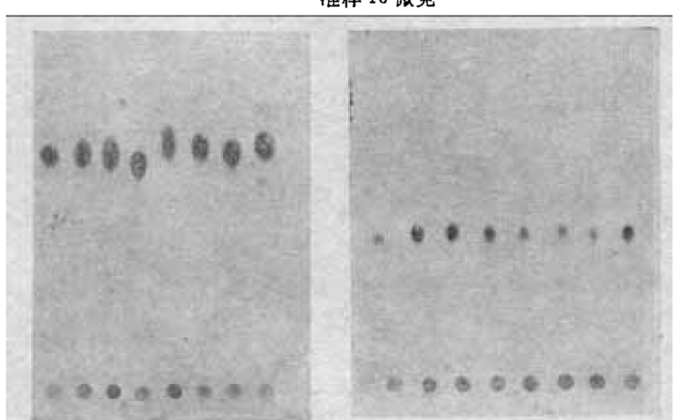
左照 是不同紫外光照射时间的影响。辛硫磷点样量均为 20 微克。各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，紫外光照射 0.5 小时、1 小时、2 小时、4 小时，标准样 10 微克

右照 是不同光照条件的影响。辛硫磷点样量均为 20 微克。各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，避光保存处理 4 小时，自然散射光处理 4 小时，紫外光处理 4 小时，标准样 10 微克



照片 6 不同光照条件对马拉硫磷稳定性试验的薄层层析谱

马拉硫磷点样量均为 20 微克。各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，避光保存处理 4 小时，自然散射光处理 4 小时，紫外光处理 4 小时，标准样 10 微克



照片 7 不同光照条件对乙硫磷和马拉硫磷稳定性试验的薄层层析谱

左照 是不同光照条件对乙硫磷稳定性的影响。乙硫磷点样量均为 20 微克。各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，避光保存处理 8 小时，自然散射光处理 8 小时，紫外光处理 8 小时、6 小时、4 小时、1 小时，标准样 10 微克

右照 是不同紫外光照射时间对马拉硫磷稳定性的影响。马拉硫磷点样均为 20 微克。各样点自右至左依次为：标准样 20 微克，紫外光照射 8 小时、6 小时、4 小时、1 小时、0.5 小时，标准样 10 微克

讨　　论

光线是在农业生态环境中影响农药残留量的一项重要环境条件，因此农药光分解的研究是农药残留量研究中的一个方面。我们进行的室内外研究清楚地证明了辛硫磷的光敏分解反应进行较快。这样就说明了为什么资料中有的报道辛硫磷残留期很长（Homeyer，1970，Lattue，1971），有的报道残留期极短（Bowman，1971）这样的矛盾现象。显然，处于黑暗条件下时(用于土壤中、粮仓中的粮谷堆内)，它的残留期很长，而在露天情况使用时由于光线的作用就变为很短。Freshe（1971）也曾注意到辛硫磷的光敏性这一现象。

鉴于辛硫磷的光敏性强，因此在生产使用时最好在傍晚或阴天条件下使用，这样一方面可利用一些鳞翅目幼虫多在夜间爬至茶丛叶表，使辛硫磷充分发挥其强烈的触杀效果，另一方面可减少在喷药时由于阳光直射而致使辛硫磷的大量光解。根据本文对辛硫磷残留消解动态的研究，初步认为，喷药后距采摘的合理间隔日期，以晴天条件下 3 天，阴天条件下 5—6 天较为适宜。

辛硫磷具有速效、杀虫谱广，3—6 天后在成茶中即无残留和对成茶品质无不良影响等特点，因此作为一种茶园中突击性防治的选用农药是非常理想的。

参　考　资　料

中国科学院动物研究所　1973　高效低毒杀虫剂——辛硫磷。动物利用与防治（3）：1—5。

Bayer 1971 Pflanzenschutz Technische Informationen E. 1—761/26620.

Homeyer, B. 1970 Zum gegenwärtigen Stand der Bekämpfung von Bodeninsekten. *Pflanzenschutz Nachrichten* (Bayer) **23**(3): 233—9.

Lattue, D. W. et al. 1971 Phoxim as an insect protectant for stored grains. *J. Econ. Ent.* **64**(6): 1530—3.

Bowman, W. C. et al. 1971 Determination and persistence of Phoxim and its oxygen analog in forage corn. *J. Agric. & Food Chemistry* **19**(6): 1215—8.

Freshe, H. 1971 Terminal residues of organophosphorus insecticides in plants. *In*: "Pesticide terminal residues" (Taroni. A. S., ed.). Butterworth, London, 1971, p. 11.

Vinopal, J. et al. 1971 Selective toxicity of phoxim (phenyl-glyoxylonitrile oxime o,o-diethyl phosphorothioate). *Pesticide Biochem. & Physiol.* **1**(1):44—60. (*Abstr. of Entomology* **4**(1) 5571, 1973).

Stirling, C. J. M. 1957 *J. Chem. Soc.* 3599.

RESIDUE STUDIES OF PHOXIM (BAYTHION) ON THE TEA BUSHES

INSECTICIDE RESIDUE RESEARCH GROUP, INSTITUTE OF TEA RESEARCH

The present paper deals with the residue studies of Phoxim on the tea-bushes under natural sunlight and in artificially shaded field conditions. The residual amounts on fresh tea-shoots and in the made green tea were examined within definite periods after the spraying of 50% Phoxim EC at dilution of 1 : 800 with Thin Layer Chromatographical methods. The laboratory results of the photodegradation of Phoxim under different light sources are also presented.

According to the laboratory results, it is concluded that Phoxim was a very photosensitive pesticide. About 99% of the Phoxim was photodegraded after 4 hours irridition of UV light, but it would last long in the dark condition. The photosensitivities of Phoxim and two other comparable pesticides were found to be in the following order: Phoxim > Malathion > Ethion.

Under the natural sunlight field condition, Phoxim residues on the fresh tea-shoots were found to degrade rapidly. It decreased from the initial amount of 50.78 ppm (dry weight basis) to 6.36 ppm four hours after the application, and was undetectable after 2 days. The Phoxim residue in the made green tea was undetectable after 2 days. However, it degraded more slowly on artificially shaded tea-shoots. The amounts of Phoxim residues on the fresh shoots after the application were found to decrease from the initial amount 50.78 ppm to 18.57, 8.85, 4.61, 4.12, 2.14, < 0.50 ppm and trace at the 4th hrs., 24th hrs, 28th hrs., and on the 2nd day, 3rd day, 4th day and 5th day respectively. The residual amount in the made green tea nearly disappeared on the 5th day after the application.

The authors suggested that with the concentration of 1 : 800 of 50% Phoxim EC, the awaiting period from spraying to plucking should be 3 days if sunny and 5—6 days if cloudy.